

SÉRIE A, N° 180

N° D'ORDRE :

203

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

GEORGES LEŠIĆ

Ingénieur Chimiste
Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'EXTRACTION DU ZINC DES TERRES
CALAMINAIRES PAR VOIE HUMIDE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 juillet 1928, devant la Commission d'Examen.

MM. P. PASCAL.	. .	Président
V. AUGER.	. .	} Examinateurs
A. GUILLET.	. .	

1928

LIBRAIRIE PICART

59, Boulevard Saint-Michel, 59

PARIS

SÉRIE A, N° 180

N° D'ORDRE :

203

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

GEORGES LEŠIĆ

Ingénieur Chimiste
Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'EXTRACTION DU ZINC DES TERRES
CALAMINAIRES PAR VOIE HUMIDE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 juillet 1928, devant la Commission d'Examen.

MM. P. PASCAL.	.	Président
V. AUGER.	.	} Examinateurs
A. GUILLET.	.	

1928

LIBRAIRIE PICART
59, Boulevard Saint-Michel, 59
PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires P. APPELL, M. MOLLIARD.

Prof. honoraires { P. PUISIEUX.
V. BOUSSINESQ.
A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE
A. FERNBACH.
A. LEDUC.

Emile PICARD . . . Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KOENIGS . . . Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT . . . Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET . . . Electrotechnique générale.
F. WALLERANT . . Minéralogie
H. ANDOYER . . . Astronomie.
P. PAINLEVÉ . . . Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND . Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE . . . Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY . . . Zoologie (Évolution des êtres organisés).
G. URBAIN . . . Chimie minérale.
Emile BOREL . . . Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS . . . Aviation.
Jean PERRIN . . . Chimie physique.
Rémy PERRIER . . . Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM . . . Physique
M. MOLLIARD . . . Physiologie végétale.
E. CARTAN . . . Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE . . . Physiologie générale.
E. VESSIOT . . . Théorie des fonctions et théories des transformations.

Professeurs .

A. COITON . . . Physique générale.
J. DRACH . . . Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY . . Physique
Charles PÉREZ . . Zoologie.
Léon BERTRAND . . Géologie structurale et géologie appliquée.
R. LESPIEAU . . . Théories chimiques.
E. RABAUD . . . Biologie expérimentale
P. PORTIER . . . Physiologie comparée.
E. BLAISE . . . Chimie organique.
P.-A. DANGEARD . . Botanique
Paul MONTEL . . . Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT . . Anatomie et histologie comparées.
O. DUROSCQ . . . Biologie maritime.
G. JULIA . . . Mathématiques générales.
A. JOB . . . Chimie générale.
A. MAICHE . . . Étude des combustibles.
L. LUTAUD . . . Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH . . Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT . . . Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB . . . Géologie.
P. PASCAL . . . Chimie appliquée.



E. HÉROUARD . . Zoologie.
E. PÉCHARD . . . Chimie (Enseign^t P. C. N.).
V. AUGER . . . Chimie analytique.
M. GUICHARD . . Chimie minérale.
A. GUILLET . . . Physique
C. MAUGUIN . . . Minéralogie
L. BLARINGHEM . Botanique.
A. MICHEL-LÉVY . Pétrographie.
A. DERREIMS . . Géologie
R. DONGIER . . . Physique du globe.
A. DENJOY . . . Calcul différ. et intégral.
H. BÉNARD . . . Physique (P. C. N.).

E. DARMOIS . . . Physique.
G. BRCHAT . . . Physique.
H. MOUTON . . . Chimie physique.
L. JOLAUD . . . Paléontologie.
M. JAVILLIER . . Chimie biologique.
A. DUFOUR . . . Physique (P. C. N.).
F. PICARD . . . Zoologie (Évolution des êtres organisés).
ROBERT-LÉVY . . Zoologie.
L. DUNOYER . . . Optique appliquée.
A. GUILLERMOND . Botanique (P. C. N.).
A. DEBIERNE . . . Radioactivité.

Secrétaire Daniel TOMBECK.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR V. AUGER

*Hommage respectueux et
reconnaissant.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026.

A MONSIEUR A. DARDÈS

Directeur Général de la Compagnie Française des Mines de Bor

*Hommage respectueux et
reconnaissant.*

PREMIÈRE THÈSE

Recherches sur l'extraction du zinc des terres calaminaires par voie humide

INTRODUCTION

Le zinc peut être extrait de ses minerais par voie sèche ou par voie humide. Le choix du procédé dépend essentiellement de la nature du minerai et de la richesse du minerai en zinc.

Les minerais riches seront traités par les procédés classiques de réduction par le charbon et volatilisation du métal.

Les minerais pauvres seront enrichis par les procédés mécaniques ordinaires, ou bien par le procédé de flotation (ces dernières années on emploie ce procédé aussi bien pour la concentration de minerais sulfurés de zinc que pour la séparation des sulfures de zinc et de plomb), puis soumis après grillage, ou sans grillage, suivant la nature du minerai, à la réduction au charbon.

Certains minerais pauvres et plus spécialement les terres

calaminaires pauvres ne peuvent pas être enrichis par les procédés mécaniques en raison de l'état de dissémination du zinc dans la gangue ou dans les stériles ; trop souvent l'écart entre les densités des minerais et de la gangue qui accompagne généralement ces minerais est trop faible pour permettre un classement rationnel. Il est évident que des minerais analogues ne se prêtent pas à une réduction directe par le charbon ; dans ce cas on a recours au procédé d'extraction par voie humide.

Il va de soi que les procédés d'extraction du zinc par voie humide peuvent être appliqués aussi aux minerais riches.

L'importance de la consommation et du prix de zinc, les applications industrielles du zinc et des sels de zinc ont poussé les industriels et les chercheurs à perfectionner les procédés d'extraction du zinc à partir des déchets et des minerais pauvres par voie humide.

L'écueil de tout procédé chimique, ou procédé par voie humide, c'est la consommation de produits parfois chers, à moins que l'on ne réussisse à les récupérer. Encore faut-il que la récupération ne présente pas de trop grandes difficultés.

La littérature concernant la fabrication du zinc à partir des minerais pauvres et par voie humide (exception faite des méthodes électrochimiques) est peu développée. Il est difficile de trouver un livre la concernant tout entière ; seuls, les grands manuels de chimie donnent quelques renseignements qui sont basés sur les différents brevets, dont la valeur est assez relative. Il existe cependant plusieurs mémoires concernant les réactions qui se produisent lors de l'application de certains réactifs. Ces communications concernent en général des recherches théoriques dont les résultats ne présentent pas de relations directes avec le problème industriel.

Le but de ce présent travail est l'étude des réactions qui ont lieu lors de l'application des différents procédés chimiques en vue de l'extraction du zinc par voie humide. Les recherches ont porté plus spécialement sur les terres calaminaires. Nous nous sommes proposé de relier étroitement nos recherches théoriques avec le problème industriel.

Nos recherches ont visé aussi sur les perfectionnements à apporter à certains brevets d'invention dont le plus grand nombre est généralement jusqu'à présent industriellement inutilisable.

TERRES CALAMINAIRES

Les mineurs désignent généralement sous le nom de calamine ou de terres calaminaires, non pas seulement l'hydrosilicate de zinc qui est la calamine proprement dite, mais encore le mélange de carbonate, hydrocarbonate et silicate de zinc.

Nous donnons ci après un aperçu sur la composition et sur les gisements des terres calaminaires.

La calamine $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{ZnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, est un hydrosilicate de zinc, qui cristallise en système orthorhombique. La calamine accompagne la blende dans un grand nombre de gisements.

La smithsonite CO_3Zn , est un carbonate anhydre de zinc, qui cristallise en système rhomboédrique. La smithsonite pure est incolore ou blanche, mais elle prend les couleurs les plus variées sous l'influence d'une petite quantité de divers métaux, Les variétés très ferrifères sont désignées sous le nom de monheimite ou de kapnite; la herrérite est une variété cuprifère d'un vert pomme. Les divers pigments qui colorent certaines variétés de smithsonite sont amorphes. La smithsonite renferme souvent du manganèse, du calcium, du magnésium, parfois des traces d'indium; le cadmium paraît surtout y exister sous forme de greenockite.

Dans les gisements, la smithsonite constitue des masses compactes ou terreuses, plus ou moins ferrifères, dont les nombreuses cavités sont revêtues d'un enduit fibreux de smithsonite pure; elle est associée à de la calcite (parfois gypseuse), parfois à de la calamine. Le minerai compacte constitue de véritables roches, dans lesquelles ces divers minéraux sont fréquemment mélangés; il est souvent coloré en jaune par de la limonite.

L'hydrozincite $\text{CO}_2\text{Zn} \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})^2$, cristallise en système monoclinique. Elle se présente sous forme de masse d'aspect terreux.

La willémite $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{ZnO}$ est un silicate anhydre de zinc; une partie du zinc peut être remplacée par du manganèse et en moindre quantité par du fer. La willémite cristallise en système rhomboédrique; elle est blanche, jaune verdâtre, grise, etc. par suite d'inclusions de matières étrangères.

La willémite se trouve associée à la calamine mélangée de cristaux de mimétite et de calcite.

Dans tous les gisements de terres calaminaires proprement dites les minerais cités ci-dessus forment le minerai principal exploité, alors que les sulfures (la blende et la galène) ne constituent souvent qu'un accessoire.

La gangue qui accompagne généralement les minerais de zinc compris sous le nom de terres calaminaires est l'argile, la limonite, calcite, gypse, etc.

Nous donnons ci après les résultats de nos analyses sur la composition chimique de deux échantillons des terres calaminaires provenant des gisements qui se trouvent dans le crétacé supérieur de la région de Mesloul (Algérie).

Analyse n° 1

Échantillon pris le 3 septembre 1927
sur tout le stock des terres calaminaires riches de Mestoula (700 tonnes)
Analyse sur la matière desséchée à 100°

	%
CO ²	8,95
S total	0,48
SiO ²	16,63
PbO	20,48
CuO	0,15
Fe ² O ³	2,56
Al ² O ³	8,22
ZnO	22,81
CaO	7,47
MgO	1,02
BaO	0,34
Mn ³ O ⁴	0 02
H ² O + O ²	10,87
TOTAL	100,28

Composition chimique

13,69 %	SiO ² .2ZnO.nH ² O	7,47 %	CO.Ca
9,12 %	} CO ² Zn	1,02 %	CO ² Mg
		0,34 %	SO ⁴ Ba
Traces	ZnS.....	»	Al ² O ³ . SiO ² H ² O
4,06 %	CO ² Pb	»	Fe ² O ³ .H ² O
16 42	SO ⁴ Pb	»	Cu ⁺⁺ ; Mn

Analyse n° 2

Échantillon des terres calaminaires pauvres de Ouasta (Algérie)
(Échantillon moyen du stock de 100 000 tonnes)

	%
CO ²	15,27
SiO ²	22,46
ZnO	18,05
PbO	1,47
Fe ² O ³	38,30
Al ² O ³	0,60
CaO	1,05
H ² O + O ²	2,07
S total	0,21
BaO	0,11

Composition chimique

CO ³ Zn	11,23 %	} de ZnO
SiO ² .2ZnO.H ² O	6,83	
CO ³ Pb	0,69	} de PbO
PbSO ⁴	0,78	
CO ³ Fe	»	
Fe ² O ³ .H ² O	»	
SiO ² .Al ² O ³ .H ² O	»	
SO ⁴ Ba	»	
CO ³ Ca	»	

L'analyse n° 2 nous renseigne sur la composition chimique d'une terre calaminaire pauvre, dont la teneur en zinc métal est de 14,50 %.

Nous avons choisi ces deux types de la calamine pour nos recherches, car ils sont assez caractéristiques.

On voit que l'extraction porte en premier lieu sur le zinc, ensuite sur le plomb qui accompagne très souvent les minerais de zinc.

II

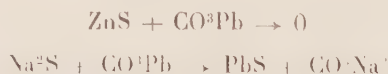
MÉTHODES ANALYTIQUES

Au cours de ce travail, il a fallu doser dans les minerais complexes séparément le carbonate, le silicate et le sulfure de zinc, ce qui représente certaines difficultés. Nous donnons ci-après une courte étude sur les méthodes analytiques dont nous nous sommes servi dans ce travail.

Le zinc total était dosé par la méthode Schaffner (découverte en 1855 par Schaffner, chimiste en chef de la société de la Vieille-Montagne ; aussi appelée méthode belge standardisée). La méthode est basée sur la précipitation du zinc, en solution épurée et faiblement ammoniacale, par une solution titrée de sulfure de sodium



L'excès de sulfure de sodium est révélé, à la touche, par le carbonate du plomb du papier de plomb, qui pratiquement, ne réagit pas avec du sulfure de zinc précipité



Une goutte de sulfure de sodium en excès laisse une trace colorée sur le papier indicateur.

La solution de sulfure de sodium est titrée elle-même par une solution type de zinc ; le zinc doit s'y trouver en proportion sensiblement égale à la proportion du zinc contenu dans la solution à doser. Les réactifs sont dans les deux solutions en quantité identique. Dans ces conditions indispensables d'ailleurs, l'exactitude du dosage est complètement assurée.

On a dosé le zinc au cours de nos recherches aussi par la méthode de Galletti. Le principe de ce dosage est de précipiter le zinc en solution chlorhydrique, légèrement acide, à l'état de ferrocyanure double de zinc et de potassium



et titrer en retour l'excès de ferrocyanure de potassium employé, au moyen d'une solution de chlorure de zinc.

Le titrage de la solution « type » de zinc se fait de la même manière et le nombre de centimètres cubes de la solution de ferrocyanure de potassium employée à cette fin permet de fixer la teneur en zinc du minerai.

La fin de la réaction est déterminée de la façon suivante : on titre l'excès de ferrocyanure à l'aide de la solution zincique, comme nous l'avons mentionné plus haut, que l'on ajoute jusqu'à ce qu'une goutte du liquide prélevée avec un agitateur, ne donne plus, même au bout de deux minutes, la moindre trace de coloration brune au contact d'une goutte de solution de nitrate d'urane à 1 %. Le terme de l'essai est très nettement marqué.

Au point de vue de l'exactitude, la méthode Schaffner, présente l'avantage d'être basée sur la précipitation du zinc à l'état de sulfure, qui est le composé le plus caractéristique du zinc ;

en effet le sulfure de zinc est pratiquement le seul sulfure métallique blanc et, dans les conditions où on le produit, sa blancheur stable prouve que la solution zincique titrée ne contient aucune impureté capable de fausser l'exactitude du dosage.

Cette méthode se prête surtout aux dosages industriels du zinc. Pourtant il est indispensable d'y apporter une correction.

On sait que la séparation du zinc des hydrates de fer, d'aluminium et de manganèse par l'ammoniaque en présence d'une quantité normale de sels ammoniacaux, n'est jamais complète et qu'une partie du zinc échappe ainsi au dosage. La correction la plus efficace consiste à introduire dans la solution zincique type les mêmes quantités de chlorure de fer, d'aluminium et de manganèse, que celles contenues dans la solution zincique du minerai, de manière que l'adsorption du zinc soit la même dans les deux solutions (minerai et type). Cette méthode par compensation, ainsi appliquée, conduit aux résultats le plus exact.

Dans le cas des terres calaminaires il y a lieu de doser séparément le carbonate de zinc, le silicate de zinc et le sulfure de zinc.

La teneur en sulfure de zinc fut déterminée dans les terres calaminaires, en traitant le minerai par une solution étendue de soude; dans ces conditions le sulfure de zinc n'est pas attaqué, tandis que le carbonate et le silicate de zinc passe en solution. Nous avons travaillé par comparaison et nous sommes arrivés à des résultats très satisfaisants.

La détermination du silicate de zinc en présence du carbonate est assez délicate. D'après Dana (*Syst. Mines*, 5^e Edition, 408) l'acide acétique n'attaque pas le silicate de zinc; d'après Minor (*Chem. Ztg.*, 13 [1889] 1670) l'acide acétique à 50 % et à douce ébullition pendant un quart d'heure attaque seulement

le carbonate de zinc, et pas le silicate. Nous avons pu constater que la concentration d'acide acétique à 50 % d'acide est trop forte (nous sommes arrivés à mettre presque la totalité du silicate de zinc en solution) et qu'il faut employer une concentration beaucoup plus faible, environ 20 %, pour avoir de bons résultats.

Le carbonate de zinc sera déterminé toujours par différence. Très souvent on recommande pour le dosage du carbonate de zinc en présence du silicate de zinc, de traiter le minerai par une solution concentrée d'ammoniaque ce qui a pour effet de solubiliser seulement le carbonate de zinc. Nous avons pu constater que c'est inexact, puisque l'ammoniaque attaque sensiblement aussi le silicate de zinc.

III

ÉTUDE DES PROCÉDÉS D'EXTRACTION DU ZINC PAR VOIE HUMIDE

Les procédés d'extraction du zinc par voie humide peuvent se diviser ainsi :

I. — Extraction du zinc par le chlore, acide chlorhydrique et chlorures.

II. — Extraction du zinc par l'acide sulfurique et par les sulfates.

III. — Extraction du zinc par l'acide sulfureux.

IV. — Extraction du zinc par les solutions alcalines.

V. — Extraction du zinc par des réactif ne pouvant pas être classés ci-dessus.

Les solutions qu'on obtient par application d'un de ces procédés doivent être purifiées ; de ces solutions on extrait le zinc métallique ou l'oxyde de zinc qui trouve son emploi sous le nom de blanc de zinc, ou bien l'oxyde de zinc sera transformé en zinc métallique par la voie sèche. Plus généralement on se contente d'extraire le zinc sous forme d'oxyde, de sulfate ou de chlorure.

Nous éliminons ici les procédés par voie humide qui sont

précédés d'un grillage chlorurant ou sulfatant, car ce sont déjà des procédés mixtes.

Le but essentiel de tout le procédé par voie humide est l'emploi d'un réactif (un sel ou un acide à l'état de solution) qui attaque totalement ou quantitativement l'élément métallique sans attaquer sensiblement les stériles. Le réactif employé doit être récupéré facilement. La réaction de la mise en solution doit se faire à froid, en tout cas, elle ne doit pas dépasser la température de 100°. Très souvent on est obligé de travailler sous pression. Le rendement doit être tel qu'il permette une application industrielle ; il y a lieu de tenir compte aussi du prix de revient.

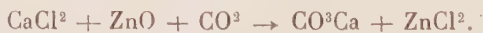
IV

RECHERCHES SUR L'EXTRACTION DU ZINC DES TERRES CALAMINAIRES PAR L'EMPLOI D'ACIDE CHLORHYDRIQUE

L'emploi d'acide chlorhydrique est très souvent recommandé pour le traitement des terres calaminaires. Lyte (E. P., 633 1877)], Hunebelle (D. R. P., 275.703 [1913]), Sté C. M. C. L. (B. F., 595.416 [1923]) et A. Nihoul (B. F., 571.798 [1924]).

Nous donnons ci-dessus le résumé du brevet d'invention de MM. C. Clerc et A. Nihoul comme le plus intéressant dans cette catégorie.

Les terres calaminaires finement broyées sont lessivées méthodiquement par l'acide chlorhydrique à 12° Beaumé. Pour favoriser la dissolution, on agite et on chauffe à 80° C. Le lessivage est conduit de telle manière que le fer et l'alumine qui sont d'abord dissous, sont ensuite précipités de la solution au contact d'une nouvelle quantité de calamine. Le calcium, s'il y en a en solution, est également précipité par action du gaz carbonique sur la solution en présence d'une nouvelle quantité de minerai contenant encore de l'oxyde de zinc non dissous :



Dans la solution filtrée, on précipite le plomb s'il y en a par du sulfate de magnésium, le cuivre par du zinc métallique, ensuite le fer et les métaux alcalino-terreux par du carbonate de zinc, enfin le zinc par de la magnésie ou du carbonate de magnésium en présence d'acide carbonique.

La solution finale ne contient donc plus que du chlorure de magnésium ; elle est alors concentrée et additionnée de magnésie de manière à obtenir de l'oxychlorure de magnésium solide. Ce dernier produit est chauffé dans une cornue, ce qui régénère, comme l'on sait, d'une part la magnésie et d'autre part l'acide chlorhydrique utilisés l'un et l'autre dans le procédé.

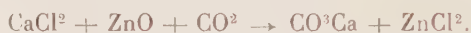
Nous avons appliqué cette méthode sur les terres calaminaires riches et pauvres de Mesloula-Ouasta, et nous avons obtenu de très bons résultats au point de vue de l'extraction du zinc.

Cependant nous trouvons nécessaire de noter les inconvénients et les défauts de ce procédé ainsi que certaines anomalies au point de vue des réactions que les auteurs ont donné dans leur description.

Le lessivage des minerais est assez difficile à conduire industriellement, parce que l'acide chlorhydrique attaque aussi, outre les composés du zinc, le fer ainsi que les métaux alcalino-terreux ; on doit pour chaque série de traitements connaître la teneur en zinc des minerais ainsi que la quantité théorique nécessaire d'acide chlorhydrique ; il est vrai que le chlorure ferrique attaque le composé de zinc réajouté, mais la lenteur de la mise en solution se trouve accrue, par conséquent la marche de l'opération également ce qui amène une dépense considérable du combustible. D'autre part le lavage dans le filtre presse devient très difficile par suite de la grande quantité

d'hydrate ferrique et de silice gélatineuse. Il est évident qu'on subit des pertes en zinc assez considérables.

Dans ce procédé on signale que le chlorure de calcium qui se trouve en solution peut être précipité par action du gaz carbonique en présence d'une nouvelle quantité de minerai contenant de l'oxyde de zinc, d'après la réaction :



Or cette réaction ne se produit pas dans ces conditions, et le chlorure de calcium reste en solution jusqu'à la fin c'est-à-dire jusqu'à l'élimination du zinc par de la magnésie ; ce chlorure de calcium avec le chlorure de magnésium forme la solution finale.

Nous donnons plus loin, dans le chapitre sur l'extraction du zinc des terres calaminaires aux chlorures alcalino-terreux, nos explications sur la réaction donnée ci-dessus.

La solution finale ne contient donc pas seulement le chlorure de magnésium mais aussi le chlorure de calcium en quantité notable, renfermant une assez grande quantité du chlore provenant de l'acide chlorhydrique immédiatement introduit et qui doit être récupéré pour ne pas compromettre le prix de revient d'oxyde de zinc extrait.

Ainsi la transformation de la solution finale en oxychlorure de magnésium présente des difficultés *a priori*, et il faut encore remarquer que la formation d'oxychlorure de magnésie n'est pas seulement difficile (nous n'avons pas pu obtenir cet oxychlorure quantitativement) mais exige une quantité de magnésie très considérable (5 à 10 fois la quantité de chlorure de magnésium).

Dans ce cas il serait plus économique de récupérer l'acide chlorhydrique de la solution finale d'après l'un des procédés déjà existant comme par exemple celui de F. Koulher (D. R. P.,

41.351 [1887]) qui consiste à mélanger la solution très concentrée de chlorure de magnésium avec du chlorure de calcium dans le rapport 95 parties de $\text{MgCl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ pour 111 parties de $\text{CaCl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ et chauffer ce mélange dans une cornue au rouge, Dans ces conditions le chlorure de magnésium se décompose en donnant de l'acide chlorhydrique et en se transformant en magnésie. Le chlorure de calcium sert dans cette réaction pour donner son eau au chlorure de magnésium au moment où ce dernier a perdu toute son eau et pour faciliter la formation d'acide chlorhydrique. Nous sommes arrivé à récupérer d'après ce procédé 85 % de l'acide chlorhydrique et 93 % de la magnésie.

Nous avons appliqué pour l'extraction du zinc des terres calaminaires un procédé analogue à celui-ci, en nous servant d'une solution de perchlorure de fer à la place d'acide chlorhydrique et nous y avons trouvé certains avantages ; nous donnons dans le chapitre suivant l'exposé de ces avantages ainsi que les résultats de nos expériences.

V

RECHERCHES SUR L'EXTRACTION DU ZINC DES TERRES CALAMINAIRES PAR L'EMPLOI DU PERCHLORURE DE FER

(Brevet déposé au nom de Georges Lešić)

Le traitement des terres calaminaires au perchlorure de fer diffère très peu du procédé de traitement à l'acide chlorhydrique, cependant il présente des avantages sur ce dernier.

Le lessivage se fait en une seule opération, et la quantité du chlorure ferrique nécessaire pour la mise en solution des composés de zinc est théorique.

Le chlorure ferrique n'attaque pas la gangue, ce qui est très important, car la solution finale de chlorure de zinc renferme seulement des traces de fer ; on a donc ainsi supprimé l'opération d'élimination du fer dans la solution finale.

Les filtrations et le lavage sont facilités par l'absence de silice gélatineuse, ce qui permet d'extraire la totalité du zinc contenu dans le minerai.

Le rendement est de beaucoup supérieur à celui obtenu par le procédé à l'acide chlorhydrique.

Le prix de revient est industriellement plus acceptable.

Un seul désavantage commun à ces deux procédés réside dans la récupération du réactif initial ; nous pensons avoir relativement éliminé cet inconvénient.

Nous donnons ci-après la description de ce procédé ainsi que les résultats expérimentaux.

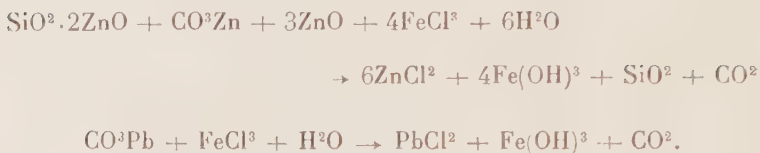
Le procédé est basé sur les sept opérations suivantes :

1^{re} opération. — On soumet le minerai finement broyé à l'action du perchlorure de fer faiblement acide ; ce réactif possède la propriété d'attaquer seulement les composés du zinc contenus dans les terres calaminaires, c'est-à-dire la calamine $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{ZnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, la willémitte $\text{SiO}_2 \cdot \text{ZnO}$, la smithsonite CO_3Zn , l'hydrozincite $\text{CO}_3\text{Zn} \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2$ et la blende ZnS qui accompagne la calamine dans un grand nombre de gisements, en outre le réactif attaque les composés du plomb, sans attaquer les gangues

La caractéristique de ce procédé de traitement des terres calaminaires au perchlorure de fer réside dans le fait que le FeCl_3 n'attaque pas le fer, ou bien si l'excès d'acide chlorhydrique attaque le carbonate de fer, celui-ci est transformé en perchlorure de fer, lequel réagit de nouveau sur les composés du zinc ; la quantité du réactif à ajouter est théorique.

Dans un chaudron contenant le réactif, on verse petit à petit le minerai finement broyé, tout en agitant le mélange, par exemple à l'aide d'un arbre à palettes tournant dans le chaudron, jusqu'à ce que le perchlorure de fer soit totalement épuisé. On chauffe la masse à 100° , ce qui a pour effet de favoriser la réaction, en diminuer la durée et en augmenter le rendement.

La réaction suivante se produit :



2^e opération. — On filtre le mélange solide et liquide ainsi obtenu, afin d'en séparer les stériles. La filtration se fait par décantation ce qui a pour but de récupérer l'hydrate de fer, qui, après avoir été transformé en perchlorure de fer (comme nous le verrons plus loin), entre dans le cycle pour le traitement de la nouvelle quantité de minerais.

Le filtrat ainsi obtenu entre dans la troisième phase du traitement.

L'hydrate ferrique sera bien lavé et mis à part; de même on lave les stériles sur le filtre-presse; des stériles il n'y a pas lieu de s'occuper ici puisqu'ils sont sans valeur. Les eaux de lavages ne seront pas réunies au premier filtrat, malgré qu'elles contiennent des quantités appréciables de chlorure de zinc, mais, additionnées de réactif concentré, elles rentreront dans le cycle pour le traitement de la nouvelle quantité de minerais; cette précaution évite d'une part la concentration du filtrat et d'autre part diminue la quantité du combustible nécessaire pour porter le mélange initial de 45° à 100° puisque les eaux de lavage ont déjà la température d'environ 40 à 50°.

3^e opération. — Le filtrat ou la solution obtenue à la fin de la deuxième opération contiennent le chlorure de zinc, le chlorure de plomb ainsi que des traces de chlorure ferrique.

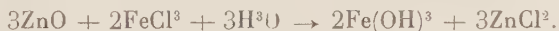
a) *Elimination du plomb.* — On traite la solution par de la poudre de zinc dans le rapport des masses atomiques (207:65).

On peut agiter la masse, de même qu'on peut la chauffer, ce qui a pour effet de favoriser la réaction. Le plomb se précipite à l'état métallique et le zinc se transforme en chlorure et entre en solution, suivant la réaction



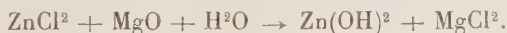
On filtre afin de réparer le plomb. La solution restante contient le chlorure de zinc et certaines impuretés.

b) *Elimination des impuretés.* — Les impuretés de la solution sont constituées exclusivement par le chlorure ferreux, provenant d'un faible excès du réactif ajouté dans la première opération. Forcément, le fer se trouve à l'état minimum et pour la séparation il doit être amené à l'état maximum. On injecte dans la solution de l'air comprimé jusqu'à ce que tout le fer soit passé au maximum, ensuite on traite la solution par l'oxyde de zinc en quantité correspondant aux quantités d'impuretés présentes dans la solution. Le chlorure ferrique se transforme en hydrate de fer suivant la réaction



On filtre afin de séparer le fer précipité. La solution ainsi épurée contient seulement le chlorure de zinc avec des traces de chlorure de calcium.

c) *Elimination du zinc.* — On traite la solution par de la magnésie dans le rapport des masses moléculaires. On agite et on chauffe la masse, ce qui a pour effet de favoriser la réaction. Il se produit la réaction suivante :



On laisse se déposer le précipité qui est de l'oxyde de zinc hydraté, on filtre pour séparer l'hydrate de zinc.

Le filtrat contient le chlorure de magnésium ; cette solution entre dans une nouvelle opération pour la transformation en acide chlorhydrique d'une part et en magnésie d'autre part, ce que nous verrons dans la suite de cet exposé.

4^e opération. — L'hydrate de zinc obtenu à la fin de la troisième opération (cf. c) est traité dans un four où il est déshydraté.

Le produit final est donc de l'oxyde de zinc ou blanc de zinc.

5^e opération. — La solution contenant le chlorure de magnésium est concentrée et transvasée dans un autoclave ; on additionne la solution primitive de chlorure de calcium solide dans les proportions : 122 p. CaCl^2 pour 95 p. MgCl^2 . On adapte à l'autoclave d'une part un réfrigérant et d'autre part un dispositif qui permettra d'injecter de la vapeur d'eau vers la fin de la réaction. On chauffe la masse graduellement vers 350 à 400°. Dès que le mélange a atteint la composition



l'acide chlorhydrique commence à se dégager, par suite de la réaction suivante :



Vers la fin de la réaction, quand la masse fondue atteint la composition $\text{MgCl}^2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaCl}^2$, il faut injecter de la vapeur d'eau ce qui a pour effet de transformer la totalité de MgCl^2 en MgO .

On peut récupérer ainsi facilement environ 80 % du chlore provenant du chlorure de magnésium.

La masse fondue est après un refroidissement suffisant, lessivée à l'eau, ce qui donne le chlorure de calcium soluble et la magnésie insoluble.

On filtre pour séparer la magnésie et le chlorure de calcium.

La magnésie ainsi récupérée entre dans la troisième opération pour le traitement de la solution provenant d'un nouveau traitement des minerais.

La solution de chlorure de calcium après la concentration entre dans l'opération 5.

L'acide chlorhydrique récupéré sert pour la préparation du perchlorure de zinc.

6^e opération. — L'hydrate ferrique récupéré dans la 2^e opération est traité par l'acide chlorhydrique récupéré dans la 5^e opération ; on obtient ainsi du perchlorure de fer qui sert pour le traitement de la nouvelle quantité de minerais.

7^e opération. — L'hydrate ferrique transformé dans la sixième opération en perchlorure de fer peut contenir aussi des traces de silice ; il n'y a pas ici lieu de tenir compte de ce fait. Le perchlorure de fer est versé dans un chaudron contenant déjà les eaux de lavage provenant de la première opération, on ajoute petit à petit le minerai finement broyé, et on continue les opérations décrites ci-dessus.

Exemple de l'application de ce procédé sur 100 grammes de terres calaminaires pauvres.

1° Composition chimique des terres

	%
Perte au feu à 400° ($H^2O + CO^2 + \text{mat. org.}$)	17,34
SiO^2	22,46
ZnO	18,05
PbO	1,47
Fe^2O^3	38,30
Al^2O^3	0,60
CaO	1,02
MgO	0,12
BaO	0,07
S	0,28
TOTAL	99,61

2° Quantités de réactifs à employer

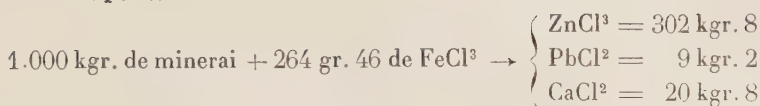
- a) $3ZnO + 2FeCl^3 + 3H^2O \rightarrow 3ZnCl^2 + 2Fe(OH)^3$
 243 gr. 9 de ZnO exigent 324 gr. 4 de $FeCl^3$
 48 gr. 05 » x

 $FeCl^3 = 24 \text{ gr. } 003$
- b) $3PbO + 2FeCl^3 + 3H^2O \rightarrow 3PbCl^2 + 2Fe(OH)^3$
 669 gr. 3 de PbO exigent 324 gr. 4 de $FeCl^3$
 0 gr. 74 » x

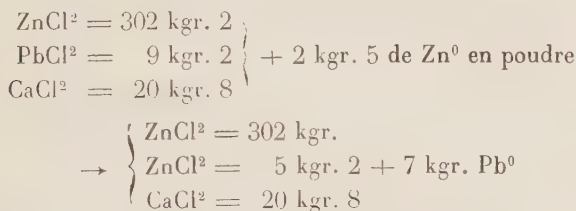
 $FeCl^3 = 0 \text{ gr. } 358$
- c) $3CaO + 2FeCl^3 + 3H^2O \rightarrow 3CaCl^2 + 2Fe(OH)^3$
 168 gr. de CaO exigent 324 gr. 4 de $FeCl^3$
 1 gr. 05 » x

 $FeCl^3 = 2 \text{ gr. } 080$
 100 gr. de minéral exigent 26 gr. 446 de $FeCl^3$

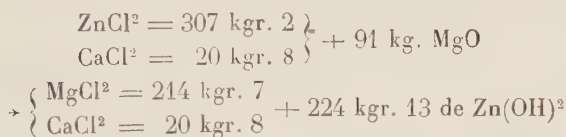
1^{re} Opération :



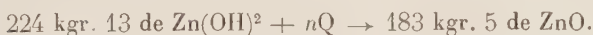
2^e Opération *ad, a*) :



3^e Opération *ad, b*) :



4^e Opération :



5^e Opération :



Nous avons obtenu la quantité théorique d'oxyde de zinc en expérimentant sur 100 grammes de minerai. L'oxyde de zinc obtenu était légèrement jaunâtre par suite de la présence de traces de fer.

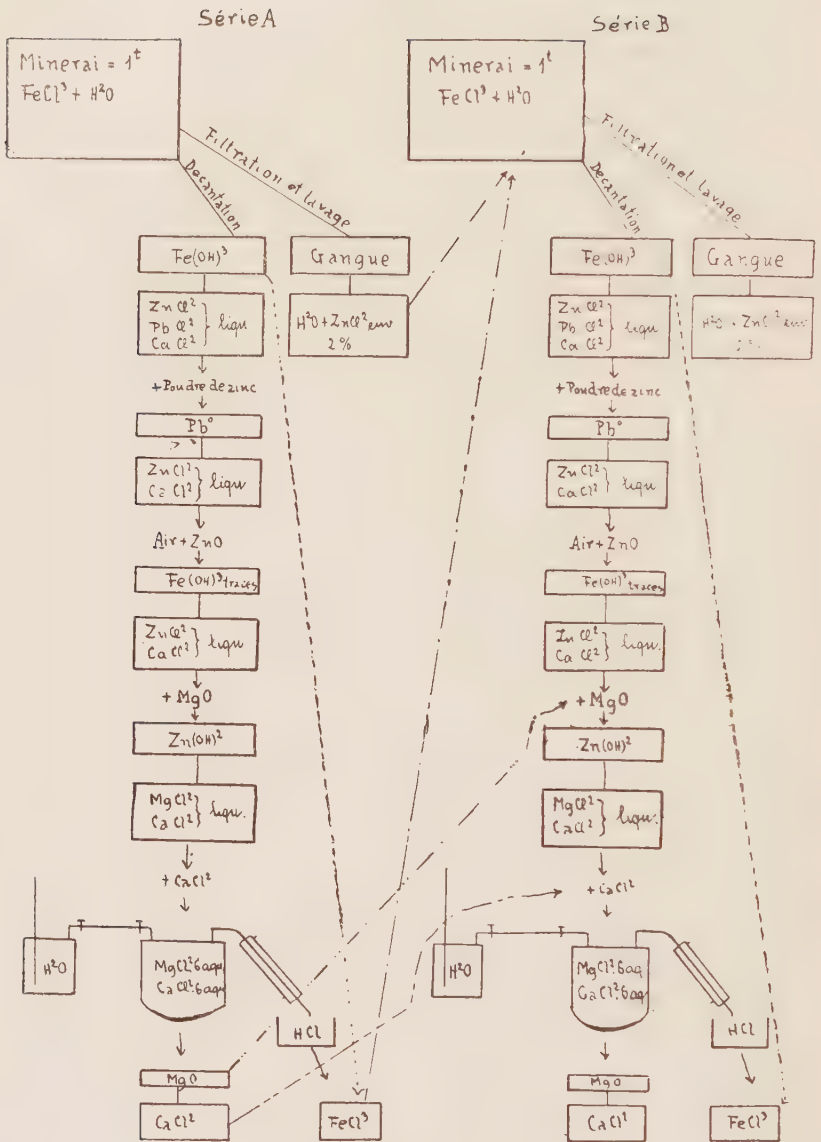


Schéma du procédé au perchlorure de fer.

Fig. 1.

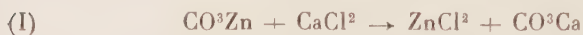
VI

RECHERCHES SUR L'EXTRACTION DU ZINC DES TERRES CALAMINAIRES AVEC DES CHLORURES ALCALINO-TERREUX EN PARTICULIER AVEC LE CHLORURE DE CALCIUM

Il existe très peu des brevets d'invention concernant l'extraction du zinc des terres calaminaires avec des chlorures alcalino-terreux. A. J. Golmann (B. F., 499.048 [1919], 489.449 [1915 et 561.631 [1921]]) est le seul chercheur qui ait donné de ces procédés et qui a essayé à démontrer l'action des chlorures alcalino-terreux sur les minerais de zinc. Pourtant nous sommes obligé de dire dès le début qu'il s'est compromis dans ces démonstrations; nous avons repris ses travaux ce qui nous a donné l'occasion d'expliquer les réactions qui ont lieu lors de l'application de ce procédé aux minerais oxydés du zinc.

Résumé du brevet : soumettre le minerai broyé à l'action d'un chlorure alcalino-terreux (plus particulièrement à l'action du chlorure de calcium), à l'état de solution. Le réactif a la propriété d'attaquer plus fortement l'élément métallique (zinc, plomb, cuivre dans leurs minerais) que les stériles.

Le procédé est basé sur les deux réactions suivantes :



Dans un chaudron contenant une solution, de préférence chaude de chlorure de calcium — solution avantageusement faite à l'aide de 100 parties d'eau pour 150 parties de CaCl^2 — on verse petit à petit le minerai finement broyé, tout en agitant le mélange, par exemple à l'aide d'un arbre à palettes tournant dans le chaudron, jusqu'à ce que le chlorure de calcium soit totalement épuisé ; ce qu'on peut constater à l'aide d'un densimètre taré.

On sépare la gangue du liquide qui contient le chlorure de zinc ; de ce liquide on sépare le zinc sous forme de carbonate ou sous forme d'hydrate par l'action du carbonate de calcium ou de la chaux.

Le précipité obtenu est broyé, puis traité dans un four où il est déshydraté.

L'extraction du zinc des terres calaminaires au chlorure de calcium serait pour ainsi dire idéale au point de vue industriel puisque d'après le procédé décrit ci-dessus on dépense très peu de réactif, la majeure partie étant récupérée assez facilement.

Pourtant nous sommes obligé de dire que ce procédé ainsi décrit et exposé ne peut être la base d'une application industrielle.

En effet, les chlorures alcalino-terreux ainsi que les chlorures alcalins ont le grave inconvénient de donner lieu à une réaction réversible :



Comme appui de cette affirmation nous avons fait des expé-

riences en partant de quantités théoriques de carbonate de zinc et de chlorure de calcium. On a eu soin de mettre le mélange de ces deux composés en présence d'eau dans un flacon bouché et on a agité successivement pendant 24 heures, 137 heures et 190 heures ; on n'a pas pu constater la mise en solution de carbonate de zinc sous forme de chlorure de zinc.

Pourtant on a constaté dans ces premières expériences la libération de bioxyde de carbone et la formation d'une faible quantité d'un oxychlorure de zinc insoluble.

Nous avons continué nos expériences en augmentant la quantité de chlorure de calcium.

1^{re} Expérience :

CO^2Zn	0 gr. 50
CaCl^2	10 gr.
H^2O	100 cm^3

Après l'agitation de 137 heures on a trouvé seulement 1,60 % de carbonate de zinc mis en solution.

2^e Expérience :

CO^2Zn	0 gr. 50
CaCl^2	40 gr.
H^2O	100 cm^3

Le carbonate de zinc mis en solution était de 6,40 %.

3^e Expérience :

CO^2Zn	1 gr.
CaCl^2	15 gr.
H^2O	10 cm^3

Le carbonate de zinc mis en solution était de 15,00 %.

4^e Expérience :

CO_3Zn	15 gr.
CaCl^2	15 gr.
H^2O	50 cm^3

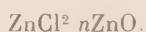
Le carbonate de zinc mis en solution était de 1,13 %.

5^e Expérience :

CO_3Zn	0 gr. 50
CaCl^2	60 gr.
H^2O	100 cm^3

Après agitation continue pendant 118 heures dans un flacon bouché on a ouvert le flacon contenant le mélange et on a constaté un faible dégagement de gaz carbonique libre. On a filtré pour séparer le résidu solide, puis on a examiné le filtrat et le résidu au point de vue de leurs compositions.

Le filtrat était neutre au tournesol et donnait par la dilution lieu à la formation d'un oxychlorure de zinc insoluble de formule



Le filtrat contenait 34,80 % de carbonate de zinc mis en solution sous forme d'un oxychlorure.

Le résidu insoluble contenait un peu d'oxychlorure de zinc, le reste du carbonate de zinc, et le carbonate de calcium.

Il nous est permis de donner la conclusion suivante :

Le carbonate de zinc mis au contact d'une solution très concentrée de chlorure de calcium donne lieu à la formation d'un oxychlorure de zinc insoluble ainsi qu'à une quantité déterminée de chlorure de zinc soluble. Plus la concentration en chlorure de calcium est forte, plus la mise en solution de carbonate de zinc est grande.

En augmentant la concentration de chlorure de calcium il

faut aussi élever la température ; la mise en solution de carbonate de zinc augmente également jusqu'à une certaine limite ce qui résulte de l'expérience suivante :

CO^3Zn	0 gr. 50
CaCl^2	150 gr.
H^2O	100 cm^3

on a porté ce mélange à l'ébullition pendant 10 heures, et au bout de ce temps on a constaté :

CO^3Zn mis en solution	56,21 %
--	---------

On n'a pas pu dépasser cette limite et on a conclu que c'est la limite d'équilibre qui a lieu entre le carbonate de zinc, chlorure de calcium et eau d'une part et oxychlorure de zinc, chlorure de zinc et carbonate de calcium d'autre part.

On a répété la même expérience, et au moment où on a supposé que l'équilibre a été atteint on a ajouté la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour la transformation du reste de carbonate de zinc soluble ou bien en oxychlorure de zinc soluble. Dans ce cas, on a constaté que la quantité de carbonate de zinc mise en solution correspond exactement à la quantité d'acide chlorhydrique ajouté.

Conclusion. — Le traitement des terres calaminaires par les chlorures alcalino-terreux, a le grave inconvénient de donner lieu à une réaction réversible.

En traitant les minerais calaminaires par une solution de chlorure de calcium saturée à chaud, le carbonate de zinc passe en solution, tandis que le silicate de zinc ne se dissout presque pas. Le zinc passé en solution se trouve sous forme d'oxychlorure de zinc soluble à chaud.

Ce procédé, malgré les essais, ne peut trouver d'application industrielle.

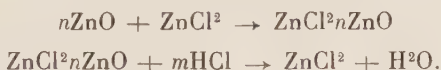
Nous avons constaté dans nos recherches la formation d'oxychlorure de zinc ; la formation qui est du reste très limitée.

Nous avons essayé de perfectionner ce procédé en ajoutant au mélange de minerai et de chlorure de calcium un sel de zinc, comme le chlorure ou le sulfate de zinc. On sait déjà, que les deux sels attaquent le silicate de zinc en donnant un oxychlorure insoluble, qui, par addition d'acide jusqu'à neutralité donne un oxychlorure de zinc soluble. Les résultats que nous avons obtenu ainsi n'étaient pas suffisants pour une application industrielle.

VII

RECHERCHES SUR L'EXTRACTION DU ZINC DES TERRES CALAMINAIRES PAR L'EMPLOI DES SOLUTIONS NEUTRES D'UN SEL DE ZINC

L'extraction du zinc par l'emploi des solutions neutres d'un sel de zinc est basée sur les réactions suivantes :



La formation d'oxychlorure de zinc est comme on le sait une réaction exothermique, le traitement des minerais se fait donc à froid.

On traite le minerai oxydé de zinc (carbonate, oxyde et silicate de zinc) par une solution concentrée et neutre d'un sel de zinc, chlorure de zinc ou sulfate de zinc. Au moment de la transformation complète des composés de zinc contenus dans les minerais en oxysel, on ajoute de l'acide jusqu'à la neutralisation, c'est-à-dire jusqu'à la transformation de sel basique en sel neutre. L'acide doit être introduit dans le bas de la solution pour empêcher la volatilisation d'acide résultant du fait que la formation d'oxychlorure est une réaction exothermique.

Nous avons appliqué ce procédé aux terres calaminaires pauvres, mais nous n'avons pu obtenir de bons résultats. La formation d'oxychlorure de zinc est assez lente et seulement qualitative ; la plus grande partie de silicate de zinc résiste à l'attaque d'un sel neutre de zinc. La transformation du sel basique en sel neutre par adjonction d'acide est quantitative, mais en même temps il y a mise en solution des stériles, surtout du fer.

Nous jugeons ce procédé comme peu recommandable en vue d'une application industrielle.

VIII

RECHERCHES SUR L'EXTRACTION DU ZINC DES TERRES CALAMINAIRES PAR L'ACIDE SULFURIQUE ET LES SULFATES

L'emploi d'acide sulfurique pour l'extraction du zinc est appliqué surtout aux minerais contenant du plomb. Ainsi nous pouvons citer les brevets : J. de Coppet (D. R. P. 246.973 [1910] et Hart (E. P. 2000 [1891]), 14.264 [1892].

Les procédés sont basés sur la formation de sulfate de zinc soluble qui contient comme impureté du fer en très grande quantité. La solution séparée des stériles insolubles sera traitée par l'air sous pression pour réoxyder le fer afin de pouvoir le séparer à l'état d'hydrate de fer insoluble ; le traitement à l'acide sulfurique a les mêmes désavantages que le traitement à l'acide chlorhydrique. Le rendement est très bon mais le prix de revient est très élevé par suite de la difficulté de la récupération de l'acide introduit. Il sera donc plus intéressant de transformer le zinc en lithopone ce qui supprime l'opération de la récupération d'acide.

On a proposé souvent un traitement au bisulfate de sodium. Le minerai serait traité d'après Shunjiro Araki (D. R. P.,

273.609 [1913]) par une solution de sulfate acide de sodium à 20 % ce qui aurait pour effet de mettre tout le zinc en solution mais aussi le fer et le manganèse.

Nous avons essayé à appliquer ce procédé aux terres calaminaires pauvres et nous avons obtenu de très bons résultats au point de vue du rendement, Le grand désavantage de ce procédé est la mise en solution du fer ce qui nécessite une séparation qu'on ne peut pas pousser jusqu'à la dernière limite, car le sulfate de zinc retient des quantités appréciables de fer.

La mise en solution du zinc est très lente.

IX

RECHERCHES SUR L'EXTRACTION DU ZINC DES TERRES CALAMINAIRES PAR L'ACIDE SULFUREUX

Les minerais de zinc traités par l'acide sulfureux seront dissous et passeront en solution sous forme de sulfite acide de zinc.



La solution de bisulfite de zinc obtenue après la séparation des stériles sera traitée de nouveau par l'acide sulfureux et l'air comprimé ce qui a pour effet de transformer le sulfite acide de zinc en sulfate de zinc, d'où on extrait le zinc sous forme d'oxyde de zinc ou sous forme de lithopone.

Les procédés de traitement à l'acide sulfureux sont généralement employés pour les minerais sulfureux ; les minerais seront grillés puis traités par l'acide sulfureux ainsi obtenu.

On a envisagé de traiter aussi les minerais oxydés de zinc par l'acide sulfureux. Le traitement peut être intéressant si l'on peut avoir l'acide bon marché sur place même, car les minerais pauvres doivent être à priori traités sur place.

Nous avons essayé de traiter les terres calaminaires pauvres

par l'acide sulfureux et nous avons obtenus un rendement théorique.

Ce procédé a le grand inconvénient d'attaquer les stériles, surtout les composés du fer et d'aluminium ce qui complique les opérations. Pourtant ces procédés de traitement à l'acide sulfureux sont jusqu'à présent les plus intéressants au point de vue industriel.

X

RECHERCHES SUR L'EXTRACTION DU ZINC DES TERRES CALAMINAIRES PAR DES SOLUTIONS ALCALINES

Le traitement des minerais de zinc par une lessive de soude n'a donné aucun résultat industriel. Les solutions alcalines attaquent le carbonate et le silicate de zinc en totalité à condition d'être très concentrées alors la préparation du réactif devient trop onéreuse. Les procédés de traitement à la soude, à l'ammoniaque et au carbonate d'ammoniaque sont appliqués généralement pour la purification d'oxyde de zinc contenant du fer. On dissout l'oxyde de zinc dans une solution de soude à 50 % et après avoir séparé le fer insoluble on précécipite le zinc.

Lindt (Met. 6 [1909] 745). Boguski (D. R. P., 271.658 [1912]), et Z. ang. Ch. (27 II [1914] 275). Albert, Ellenberger (D. R. P., 292.306 [1912]).

**RECHERCHES SUR L'EXTRACTION DU ZINC
DES TERRES CALAMINAIRES
PAR L'EMPLOI DES SELS AMMONIACAUX**

Il existe un assez grand nombre des brevets sur l'extraction du zinc par l'emploi des sels ammoniacaux. Ainsi Waring (A. P., 1.430.269, 1.430.270 [1921]), Stevenson (A. P., 1444.484 [1919] et 1.445.366 [1910]), W. Edwards et H. T. Durand (B. F., 572.970 [1924]) et H. Faivre et P. Faivre (B. F., 596.147 [1925]).

Nous donnons ci-après le résumé du procédé de H. Faivre et P. Faivre comme étant le plus récent.

La dissolution du zinc contenu dans les minerais à l'état de sel saluble, au moyen des solutions de chlorure d'ammoniaque ou de sulfate d'ammoniaque, à une température ne dépassant pas le point d'ébullition des solutions, permet l'emploi de ces réactifs pour l'extraction du zinc par voie humide. L'emploi des sels ammoniacaux garantit la non réversibilité de la réaction ; (le stérile n'est pas sensiblement attaqué).

Le procédé donne une séparation des sels métalliques par simple refroidissement à l'exclusion de toute adjonction de réactifs chimiques ; on obtient du zinc exempt de plomb.

Nous avons pu constater que dans la réaction



la solubilité de l'oxyde de zinc (ainsi bien que celle du carbonate et du silicate de zinc) augmente avec la concentration en chlorure d'ammoniaque et que la solubilité devient totale quand la concentration en chlorure d'ammonium devient huit fois plus grande (8,3) que celle indiquée dans la réaction citée ci-dessus.

Pour le sulfate d'ammonium la réaction est



La quantité de sel nécessaire est cinq fois plus grande que celle indiquée dans la réaction.

Nous avons appliqué ce procédé aux terres calaminaires pauvres et nous avons constaté qu'il est plus avantageux d'employer le sulfate d'ammonium que chlorure, car le chlorure d'ammonium donne par le simple refroidissement de quelques degrés au-dessous 90° une croute cristallines constituée par du $\text{ZnCl}^2 \cdot 4\text{NH}^4\text{Cl}^2$; il en résulte que pendant la filtration une quantité assez grande de zinc reste avec les stériles ; d'autre part la quantité du chlore d'ammonium à employer est de beaucoup supérieure à la quantité nécessaire en cas d'emploi de sulfate d'ammonium comme nous l'avons mentionné plus haut.

Au point de vue de l'application industrielle de ces réactifs pour l'extraction du zinc par voie humide, le rendement est très bon (nous avons pu extraire à partir de 400 grammes de minerai pauvres 91 % du zinc total contenu dans les minerais) mais le prix de revient est très élevé, car la récupération du réactif est assez délicate, et la quantité de réactif à employer est très grande.

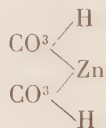
XII

RECHERCHES SUR L'EXTRACTION DU ZINC DES TERRES CALAMINAIRES PAR L'ACTION D'ACIDE CARBONIQUE EN PRÉSENCE DE DIVERS SELS

Le carbonate de zinc précipité, ou la smithsonite le carbonate naturel de zinc est très peu soluble dans l'eau.

La solubilité de carbonate de zinc dans l'eau est d'après Ageno Valla (*Atti. Linc.*, [5] 20, II [1911] 705) à 25° $1,46 \cdot 10^{-4}$ molécule par litre.

La solubilité de carbonate de zinc dans l'eau est augmentée par l'action de l'acide carbonique. Il y a formation d'un bicarbonate de zinc soluble de la formule



La solubilité de carbonate de zinc dans l'acide carbonique augmente avec la pression

A 25° sous	4 at.	la solubilité est	$1,9 \cdot 10^{-3}$ mol./l.
»	40 at.	»	$4,43 \cdot 10^{-3}$ »

Herbert J. Smith (*J. Am. Soc.*, 40 [1918] 883) a trouvé que la constante d'équilibre entre le carbonate de zinc, l'eau et le bioxyde de carbone est :

$$\begin{aligned} 25^{\circ} \text{ et } 40 \text{ at.} \quad K &= 3,36 \cdot 10^{-3} \\ 30^{\circ} \text{ et } 40 \text{ at.} \quad K &= 3,47 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

Le produit de la solubilité du carbonate de zinc à 25° est

$$S = 21 \cdot 10^{-12}.$$

La solubilité du carbonate de zinc dans l'eau chargée de gaz carbonique augmente par le fait de la présence d'autres sels,

Elhest-Hempel (*Z. Electroch.*, 18 [1912] 728) donnent les résultats suivants .

Solubilité de CO^3Zn dans l'eau chargée de CO^2 sous la pression de 2 atmosphères et en présence de sels dans 1 000 centimètres cubes

Solution	5 %	10 %	S. saturée
—	—	—	—
NaCl.	0 gr. 02173	0 gr. 046564	0 gr. 13038
NO^3Na	»	0 gr. 058981	0 gr. 14900
SO^4Na^2	»	0 gr. 009313	0 gr. 015521

L'auteur de ces expériences ne donne pas l'explication de ce fait. Nous avons pensé qu'il serait très intéressant d'étudier la solubilité de la smithsonite c'est-à-dire du carbonate de zinc naturel dans l'eau chargée d'acide carbonique et en présence de divers sels, au point de vue industriel et de démontrer le rôle de ces divers sels.

Nous donnons ci-après les résultats de nos expériences.

Nous avons fait agir le gaz carbonique sur le carbonate de zinc en faisant varier la pression du gaz carbonique, la quantité d'eau, la quantité et la nature des sels.

1^{re} expérience :

CO³Zn..... 0 gr. 25 }
H²O..... 100 cm³ } + CO² sous 3 at. pendant 24 h. à 15°

CO³Zn transformé en (CO³)²H²Zn = 57.12 %.

2^e expérience :

CO³Zn..... 0 gr. 25 }
CaCl²..... 0 gr. 8842 }
H²O..... 100 cm³ } + CO² sous 3 at. pendant 20' à 15°

CO³Zn mis en solution = 36 %.

3^e expérience :

CO³Zn..... 0 gr. 25 }
CaCl²..... 0 gr. 8842 }
H²O..... 150 cm³ } + CO² sous 3 at. pendant 30' à 15°

CO³Zn mis en solution = 71,40 %.

4^e expérience :

CO³Zn..... 0 gr. 50 }
CaCl²..... 2 gr. }
H²O..... 300 cm³ } + CO² sous 3 at. pendant 24 h. à 15°

CO³Zn mis en solution = 80,00 %.

5^e expérience :

CO³Zn..... 0 gr. 50 }
CaCl²..... 40 gr. }
H²O..... 300 cm³ } + CO² sous 2 at. pendant 16 h. à 15°

CO³Zn mis en solution à 81,00 %.

6^e expérience :

CO³Zn..... 0 gr. 50 }
CaCl²..... 60 gr. }
H²O..... 400 cm³ } + CO² sous 2 at. pendant 16 h. à 15°

CO³Zn mis en solution = 85,00 %.

7^e expérience :

CO ³ Zn.....	0 gr. 50	} + CO ² sous 2 at. pendant 16 h. à 15°
CaCl ²	75 gr.	
H ² O.....	400 cm ³	

CO³Zn mis en solution = 84,32 %.

8^e expérience :

CO ³ Zn.....	1 gr. 00	} + CO ² sous 2 at. pendant 24 h. à 15°
BaCl ²	10 gr.	
H ² O.....	400 cm ³	
CO ³ Zn mis en solution = 60,00 %.		

9^e expérience :

CO ³ Zn.....	0 gr. 50	} + CO ² sous 2 at. pendant 16 h. à 15°
BaCl ²	40 gr.	
H ² O.....	300 cm ³	
CO ³ Zn mis en solution = 82,76 %.		

10^e expérience :

CO ³ Zn.....	0 gr. 50	} + CO ² sous 2 at. pendant 24 h. à 15°
MgCl ²	65 gr.	
H ² O.....	100 cm ³	
CO ³ Zn mis en solution = 84,72 %.		

11^e expérience :

CO ³ Zn.....	0 gr. 50	} + CO ² sous 2 at. pendant 16 h. à 15°
NaCl.....	40 gr.	
H ² O.....	300 cm ³	
CO ³ Zn mis en solution = 65,46 %.		

12^e expérience :

CO ³ Zn.....	0 gr. 50	} + CO ² sous 2 at. pendant 16 h. à 15°
KCl.....	40 gr.	
H ² O.....	300 cm ³	
CO ³ Zn mis en solution = 72,23 %.		

13^e expérience :

CO ³ Zn.....	0 gr. 50	} + CO ² sous 2 at. pendant 16 h. à 15°
SO ⁴ Na ²	20 gr.	
H ² O.....	300 cm ³	
CO ³ Zn mis en solution = 51.81 %.		

Ces résultats montrent que la solubilité de carbonate de zinc dans l'eau chargée de gaz carbonique sous 2 atmosphères en présence de chlorure de calcium est fonction de la quantité de ce dernier sel.

Le graphique ci-dessous nous donne les mêmes résultats sous une forme plus claire.

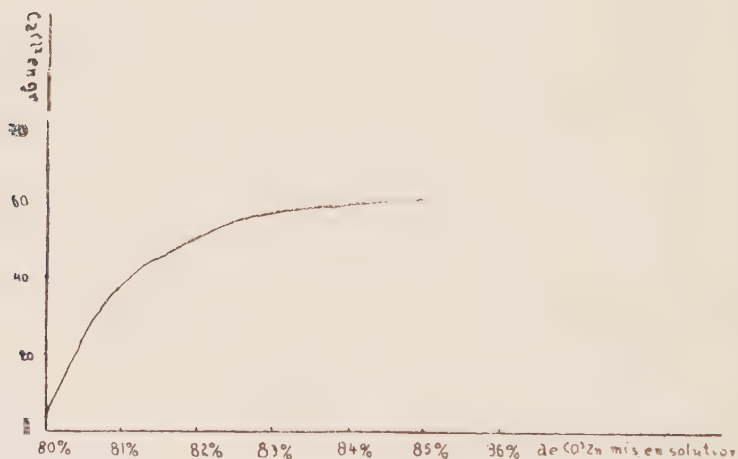


Fig 2

Pour étudier le rôle de chlorure de calcium, on a dosé après séparation du résidu insoluble, dans le résidu même et dans le filtrat des ions Zn⁺⁺, Ca⁺⁺ et Cl⁻.

Pour cette étude on est parti de

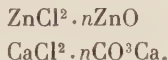
CO ³ Zn	0 gr. 50
CaCl ²	30 gr.
H ² O	100 cm ³

Ce mélange a été soumis à l'action du gaz carbonique sous la pression de 3 atmosphères pendant 18 heures. Au bout de ce temps, on a séparé le résidu de la solution par décantation et par un lavage très soigné afin d'éliminer les dernières traces de chlorure de calcium soluble.

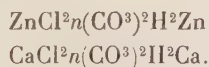
Le filtrat a été porté à l'ébullition. Avec la disparition de gaz carbonique libre, il y a eu formation d'un précipité blanc gélatineux. On a séparé ce précipité, et on y a dosé les ions Zn^{++} , Ca^{++} et Cl^- ; on a trouvé :

Cl	0 gr. 0193
Zn exprimé en CO^3Zn	0 gr. 0582
Ca exprimé en CaO	0 gr. 0187
CO^2	non dosé

Nous donnons à ce précipité la composition suivante :



Nous supposons que ces corps se trouvaient dans la solution d'acide carbonique sous forme de chlorobicarbonates soluble de formule



Le filtrat après séparation du précipité, dont nous avons donnée ci-dessus la composition, contiendrait encore

Zn exprimé en CO^3Zn	9 gr. 3315
--	------------

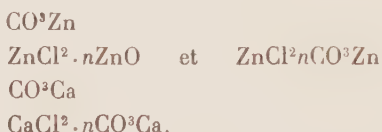
sous forme de chlorure de zinc.

Le carbonate de zinc mis en solution était donc 77,94 %.

Dans le résidu de la première filtration on a dosé aussi les ions Zn^{++} , Ca^{++} , Cl^- ; on a trouvé :

Cl	0 gr. 0075
Zn exprimé en CO^3Zn	0 gr. 1103
Ca exprimé en CaO	0 gr. 6432
CO^2	constaté qualitativement

La composition de ce résidu est la suivante :



D'après nos expériences répétées plusieurs fois, nous pouvons tirer la conclusion suivante :

Le carbonate de zinc en présence de chlorure de calcium se transforme sous l'action de l'acide carbonique en chloro-bi-carbonate de zinc soluble qui se dissocie partiellement à l'air par suite de la perte d'excès de gaz carbonique, et qui se dissocie totalement par l'ébullition en se transformant partiellement en oxychlorure de zinc.

A l'appui de cette conclusion nous donnons les résultats, de l'expérience suivante qui est un essai de formation d'un chloro-bicarbonat de zinc soluble.

On est parti d'un mélange de carbonate de zinc et de chlorure de zinc en présence d'eau ; on a fait agir le bioxyde de carbone sous 3 atmosphères à 15° et pendant 20 heures ; on a séparé par filtration le résidu insoluble, puis on a dosé dans les parties séparées les ions Zn^{++} , CO^{2--} et Cl^- .

ZnCl^2	1 gr.
CO^3Zn	0 gr. 9205
H^2O	200 cm^3

Dans le filtrat porté à l'ébullition par suite du départ de gaz carbonique, on a constaté la formation d'un précipité blanc grumeux. On a séparé ce précipité de la solution et on a trouvé

Zn	0 gr. 0535
Cl.....	0 gr. 0300
CO ²	déterminé qualitativement

On en a conclu la présence d'un chlorocarbonate de zinc de formule encore indéterminée et qui correspond à un chloro-bicarbonate de zinc de formule :



qui est un composé soluble et stable seulement dans une solution d'acide carbonique en grand excès, et qui se transforme par perte d'acide carbonique en chlorocarbonate de zinc.

(Nous avons eu naturellement le soin de doser les ions Zn^{++} et Cl^- dans le filtrat et dans le résidu).

Nous avons essayé à isoler le chloro-carbonate de zinc. A cet effet nous sommes partis du chlorure de zinc et du carbonate de zinc en proportions différentes, et nous avons constaté que la formation de ce nouveau complexe se fait avantageusement dans les conditions suivantes :

ZnCl ²	4 gr.
CO ² Zn	0 gr. 50
H ² O	300 cm ³

On a fait agir sur ce mélange l'acide carbonique sous forme de CO² pendant 24 heures et sous 4 atmosphères. Au bout de ce temps on a filtré le carbonate de zinc non passé en solution ; ensuite on a concentré le filtrat pour chasser l'excès d'acide carbonique ; à ce moment on a constaté la formation d'un précipité.

Le précipité filtré, lavé et séché à 100-110° était homogène et cristallisé en hexaèdres réguliers. L'analyse de ce corps a donné la composition suivante :



c'est-à-dire, un oxychlorocarbonate de zinc.

Nous avons pu obtenir le même corps en remplaçant le chlorure de zinc par le bromure ou l'iodure de zinc.

Ces corps sont stables à l'air, insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'acide carbonique. Par calcination ils perdent facilement le bioxyde de carbone et l'eau de cristallisation, en se transformant en un mélange d'halogénure de zinc et oxyde de zinc.

Bien que leur formation ne touche pas directement la question de l'extraction du zinc des terres calaminaires, nous avons jugé nécessaire de citer la formation de ces corps jusqu'à présent non isolés.

De nos expériences il résulte que la carbonate de zinc se transforme dans l'eau chargée d'acide carbonique et en présence d'un chlorure alcalino-terreux en chlorobicarbonat de zinc soluble.

Nous avons poursuivi nos recherches sur les terres calaminaires pauvres et nous donnons ci-après nos résultats :

1^{re} Expérience :

Minerai	5 gr.	} + CO ² sous 3 at. pendant 12 h. à 15°
CaCl ²	10 gr.	
H ² O	100 cm ³	

Zn mis en solution = 1,74 %.

2° Expérience :

Mineral	5 gr.	} + CO ² sous 3 at. pendant 24 h.
CaCl ²	20 gr.	
H ² O	100 cm ³	

Zn mis en solution = 6,84 %.

3° Expérience :

Mineral	5 gr.	} + CO ² sous 3 at. pendant 50 h.
CaCl ²	100 gr.	
H ² O	300 cm ³	

Zn mis en solution = 6,92 %.

D'après les résultats de ces trois expériences nous avons conclu que le chlorure de calcium en présence d'acide carbonique facilite la dissolution du carbonate de zinc contenu dans les minerais, mais que le silicate de zinc qui se trouve en majeure quantité dans les minerais n'est pas attaqué.

Conclusion. — Le traitement des terres calaminaires à l'acide carbonique ne peut être industriellement intéressant que pour les minerais carbonatés.

En effet le carbonate de zinc en présence d'une solution de chlorure de calcium se transforme sous l'action de l'acide carbonique en oxychlorobarbonate de zinc soluble, à raison de 85 % sous la pression de deux atmosphères.

Nous avons montré que la solubilité de carbonate de zinc dans acide carbonique se trouve sensiblement augmentée par la présence de chlorures alcalino-terreux.

Nous avons pu déceler la formation d'un chlorobarbonate de zinc, et nous avons pu isoler un nouveau composé qui est l'oxychlorocarbonate de zinc.

XIII

MÉTHODES EMPLOYÉES POUR LE DOSAGE DES ÉLÉMENTS DANS LES COMPLEXES OXYCHLOROHALOGÉNÉS DU ZINC

A. — *Oxychlorocarbonate de zinc* $\text{ZnCl}^2 \cdot 2\text{ZnCO}^3 \cdot 5\text{ZnCO}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$

Pour le dosage du zinc total on a attaqué le sel par l'acide chlorhydrique, puis rendu la solution ammoniacale, et enfin dosé le zinc volumétriquement par la méthode de Schaffner au sulfure de sodium.

On a dosé le zinc total aussi à l'état d'oxyde de zinc ; à cet effet on a fondu le complexe zincique au carbonate de sodium, le carbonate de zinc ainsi obtenu étant transformé par simple calcination en oxyde de zinc.

Pour le dosage du chlore, nous avons fondu la substance avec du carbonate de sodium pour obtenir et séparer le chlore à l'état de chlorure de sodium soluble. Dans la solution de chlorure de sodium nous avons dosé le chlore gravimétriquement sous forme de chlorure d'argent.

Pour le dosage du carbonate, nous avons déplacé l'acide carbonique par l'acide chlorhydrique ; l'acide carbonique déplacé était recueilli dans une solution d'eau de baryte sous forme de carbonate de baryum. Nous avons dosé le carbonate de ba-

ryum : a) gravimétriquement ; b) volumétriquement par une solution titrée d'acide chlorhydrique (indicateurs phtaléine du phénol et hélianthine).

Pour le dosage de l'eau de la cristallisation nous avons calciné une quantité déterminée du produit desséché, à 100-110°. La différence de poids nous a donné la perte au feu c'est-à-dire la quantité d'eau et d'anhydride carbonique. Nous nous sommes assurés que le chlore et le zinc n'ont pas risqué de se perdre par volatilisation.

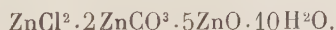
Expérience n° 1

	%
Zn total.....	53,64
Cl.....	7,80
CO ²	9,30
H ² O.....	18,10
 ZnCl ²	 14,98
ZnCO ³	26,48
ZnO.....	40,60
H ² O.....	18,10

Détermination de la formule :

$$\text{ZnCl}_2 \left(\frac{14,98}{136,1} \right) : \text{CO}_2\text{Zn} \left(\frac{26,48}{125,3} \right) : \text{ZnO} \left(\frac{40,60}{31,3} \right) : \text{H}_2\text{O} \left(\frac{18,10}{18} \right) = 1 : 2 : 5 : 10$$

et la formule du corps sera :



Expérience n° 2

B. — Oxybromocarbonate de zinc.

	%
Zn total	53,56
Br.....	15,61
CO ²	9,21
H ² O	17,26
 ZnBr ²	 21,97
ZnCO ³	24,61
ZnO	39,26
H ² O	17,58

Détermination de la formule :

$$\text{ZnBr}^2 \left(\frac{21,97}{225,3} \right) : \text{CO}^3\text{Zn} \left(\frac{24,61}{125,3} \right) : \text{ZnO} \left(\frac{39,58}{81,3} \right) :$$

$$\text{H}^2\text{O} \left(\frac{17,26}{18} \right) = 1 : 2 : 5 : 10$$

et la formule du corps sera



Expérience n° 3

C. — Oxyiodo-carbonate de zinc.

	%
Zn total	53,43
I.....	24,08
CO ²	9,24
H ² O	16,02
 ZnI ²	 30,27
ZnCO ³	24,86
ZnO	39,78
H ² O.....	16,02

Détermination de la formule :

$$\text{ZnI}^2 \left(\frac{30,27}{319,24} \right) : \text{ZnCO}^3 \left(\frac{24,86}{125,3} \right) : \text{ZnO} \left(\frac{39,78}{81,3} \right) : \text{H}^2\text{O} \left(\frac{16,02}{18} \right) = 1 : 2 : 5 : 10$$

et la formule du corps sera



CONCLUSION

Le présent travail avait pour but l'étude des réactions qui ont lieu lors de l'application des différents procédés chimiques en vue de l'extraction du zinc par voie humide des terres calaminaires.

Nous avons étudié un certain nombre des brevets déjà existants et nous avons déterminé leurs avantages et leurs inconvénients l'un vis-à-vis de l'autre ; ainsi, nous avons montré que certains brevets sont sans valeur, tandis que les autres sont plus ou moins applicables industriellement.

Nous préférons ; pour l'extraction du zinc des terres calaminaires, le procédé de traitement au chlorure ferrique, que nous avons décrit assez largement et appuyé par nos expériences.

Plus spécialement nous avons démontré la possibilité du traitement des minerais carbonatés de zinc par l'acide carbonique en présence des chlorures alcalino-terreux.

Nous avons pu montrer la formation de :

Chlorobicarbonat de zinc,
Iodobicarbonat de zinc,
Bromobicarbonat de zinc,

et nous avons isolé les corps :

Oxychlorocarbonate de zinc	$\text{ZnCl}^2 \cdot 2\text{ZnCO}^3 \cdot 5\text{ZnO} \cdot 10\text{H}^2\text{O}$
Oxyiodocarbonate de zinc	$\text{ZnI}^2 \cdot 2\text{ZnCO}^3 \cdot 5\text{ZnO} \cdot 10\text{H}^2\text{O}$
Oxybromocarbonate de zinc	$\text{ZnBr}^2 \cdot 2\text{ZnCO}^3 \cdot 5\text{ZnO} \cdot 10\text{H}^2\text{O}$

Ces travaux ont été effectués au Laboratoire de Recherches de Chimie de l'Université de Paris. Qu'il nous soit permis d'adresser nos sincères remerciements à Monsieur le Professeur V. Auger qui nous a accueilli avec tant d'amabilité et dont les bienveillants conseils ont été pour nous d'un précieux secours.

INDEX DES BREVETS

- LYTE (E. P., 633 [1877]).
HUNEBELLE (D. R. P., 275.703 [1913]).
Sté C. M. C. L. (B. F., 595.416 [1923]).
A. NIHOUL (B. F., 571.798 [1924]).
A. I. GOLMANN (B. F., 499.048 [1919]).
 (B. F., 489.449 [1915]).
 (B. F., 561.631 [1921]).
I. DE COPPEL (D. R. P., 246.973 [1910]).
HART (E. P., 2000 [1891]).
 (E. P., 14.264 [1892]).
WARING (A. P., 1.430.269 [1921]).
 (A. P., 1.430.270 [1921]).
STEVENSON (A. P., 1.444.484 [1919]).
 (A. P., 1.445.366 [1910]).
W. EDWARS et H. T. DURAND (B. F., 572.970 [1924]).
H. FAIVRE et P. FAIVRE (B. F., 596.147 [1925]).
The metals extraction Corpor. Limitend in London, (D. R. P., 224.922
 [1908]).
G. WANNSCHAFF et J. SAVELBERG (D. R. P., 254.443 [1910]).
Societe di Montepoui (D. R. P., 137.769 [1901]).
Shuryivo Araki (D. R. P., 273.609 [1913]).
MOUTONNIER (B. F., 628.810 [1927]).
 (B. F., 628.811 [1927]).
A. FORGENER et L. GRANGE (B. F., 588.759 [1915]).
F. GORDON et W. KEIL (B. F., 563.836 [1923]).
Sté de Canada (B. F., 534.317 [1922]).
W. G. RUMBOLD et G. PATCHEN (D. R. P., 197.044 [1908]).
G. MAJANA (D. R. P., 216.361 [1909]).
Erswertungs Gesellschaft (D. R. P., 284.982 [1915]).
F. E. ELMORE (D. R. P., 343.077 [1918]).
A. V. CUNNINGTON (D. R. P., 173.209 [1906]).
A. NATHAUSOHN (B. F., 578.432 [1924]).
H. P. SOULIE COTTINEAU et P. BERNARD (B. F., 597.091 [1925]).
F. KONTER (D. R. P., 41.351 [1887]).
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7
I. — Terres calaminaires.....	10
II. — Méthodes analytiques.....	14
III. — Étude des procédés d'extraction du zinc par voie hu- mide	18
IV. — Recherches sur l'extraction du zinc des terres calami- naires par l'emploi d'acide chlorhydrique.....	20
V. — Recherches sur l'extraction du zinc des terres calami- naires par l'emploi du perchlorure de fer (brevet déposé au nom de Georges Lešić)	24
VI. — Recherches sur l'extraction du zinc des terres calami- naires avec des chlorures alcalino-terreux, en par- ticulier avec le chlorure de calcium.....	33
VII. — Recherches sur l'extraction du zinc des terres calami- naires par l'emploi des solutions neutres d'un sel de zinc	39
VIII. — Recherches sur l'extraction du zinc des terres calami- naires par l'acide sulfurique et les sulfates.....	41
IX. — Recherches sur l'extraction du zinc des terres calami- naires par l'acide sulfureux.....	43
X. — Recherches sur l'extraction du zinc des terres calami- naires par des solutions alcalines.....	45
XI. — Recherches sur l'extraction du zinc des terres calami- naires par l'emploi des sels ammoniacaux.....	46
XII. — Recherches sur l'extraction du zinc des terres calami- naires par l'action d'acide carbonique en présence de divers sels.....	48
XIII. — Méthodes employées pour le dosage des éléments dans les complexes oxychlorohalogénés du zinc.....	58
CONCLUSION	61
INDEX DES BREVETS.....	63

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

MESURE DE LA SUSCEPTIBILITÉ MAGNÉTIQUE
APPLICATIONS

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 18 juin 1928.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

Imprimerie Les Presses Modernes, 45, rue de Maubeuge, Paris.

Ateliers à Troyes (Aube). — 26-6-1928.
